

POLYRESEARCH SERVICE B.V.
47 ORANJELAAN
P.O. BOX 1144
2280 - CC - RIJSWIJK
HOLLAND

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-90837

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月22日
C 03 B 8/04 7344-4G
37/018 6602-4G
// C 03 C 13/04 6674-4G
G 02 B 6/00 7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 光伝送用石英ガラス母材の製造方法

⑯ 特 願 昭58-198269

⑰ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑱ 発 明 者 岡 本 治 男 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
⑲ 発 明 者 遠 藤 幹 夫 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
⑳ 発 明 者 横 川 清 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

光伝送用石英ガラス母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $R_n^1 Si(OR^2)_4-n$ (ここに R^1 は水素原子またはメチル基、エチル基、 R^2 はメチル基またはエチル基、 n は0~4の正数)で示されるエステルシランおよび式 $Ge(OR^3)_4$ 、 $B(OR^3)_3$ (R^3 は1価炭化水素基)または PH_3 で示されるドーパ剤とを酸水素炎バーナーで燃焼させ、これによつて発生するシリカを基体上に堆積させたのち、こゝに得られた多孔質シリカ焼結体を加熱熔融することを特徴とする光伝送用石英ガラス母材の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は光伝送用石英ガラス母材の製造方法、特に元素状または化合物状の塩素を含有しない

光伝送用石英ガラス母材の製造方法に関するものである。

光伝送用石英ガラス母材の製造方法については、ガラス形成原料として四塩化けい素($SiCl_4$)を使用し、これにガラスの屈折率を下げるためのドーパ剤としての三塩化ホウ素(BCl_3)、またはその屈折率を上げるためのドーパ剤としての四塩化ゲルマニウム($GeCl_4$)、オキソ塩化リン($POCl_3$)などを添加し、これらを火炎加水分解して基体上に多孔質シリカ焼結体を作らせ、ついでこれをハロゲンまたはハロゲン化合物の存在する雰囲気中で加熱熔融して透明な石英ガラス母材とする方法が知られている。しかし、この方法で得られる石英ガラス母材にはこのガラス原料としての四塩化けい素およびドーパ剤の種類に基因するハロゲンまたはハロゲン化合物が多量に希存しているため、このような母材を訪糸して得られるファイバーにはこゝに希存する塩素などによつて

特開昭50- 90837(2)

向が生じるという不利があり、このファイバーはまた例えば、に残留する塩素などによつて可視領域である0.6~1.1 μ mの波長帯での光吸収損失が大きくなるという不利があつた。

他方、この光伝送用石英ガラス母材の製造に当つてはガラス形成材から作られる多孔質シリカ焼結体を成長表面に不連続点がなく、表面がなめらかで形状変化の少ないものとするために、火炎の速度、すなわち酸水素炎を形成させるための酸素、水素の量を減じるという方法が採られており、これによればその焼結体表面の温度分布、ドーブ剤の濃度分布を良好なものにすることができるけれども、この場合には火炎の温度が低下するためにドーブ剤としてのホウ素化合物、ゲルマニウム化合物の反応化率が著しく低下し、その結果としてこの焼結体から得られる母材が屈折率分布の変化は小さいものになるが、比屈折率差の小さいものになつてしまうという不利が生じる。

このシリランとして上記した一般式で示されるエステルシリランを使用すればそれが沸点が概ね100℃以上で燃焼速度も小さく、取扱も容易で、工業的にも安価であること、またこのドーブ剤についてもこれをアルコキシ基を含むホウ素、ゲルマニウム化合物または PH_3 のようなものとすればそれらがハロゲン原子を含まず、これはまた低温での反応化率も高いものであることから、このエステルシリランとこの種のドーブ剤を使用すれば確実にハロゲン原子またはハロゲン化合物を含有せず、しかも良好な屈折率分布をもつ石英ガラス母材を容易に、しかも安価に製造することができることを確認して本発明を完成させた。

本発明の方法においてガラス形成原料とされるエステルシリランは前記したように一般式 $\text{R}_n^1\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ で示されるものであり、これにはメチルトリメトキシシリラン、ジメチルジメトキシシリラン、トリメチルメトキシシリラン、テトラ

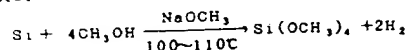
本発明は上記したこれらの不利を解決した光伝送用石英ガラス母材の製造方法に関するもので、これは一般式 $\text{R}_n^1\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ (ここに R^1 は水素原子またはメチル基、エチル基、 R^2 はメチル基またはエチル基、 n は0~4の正数)で示されるエステルシリランおよび式 $\text{Ge}(\text{OR}^3)_4$ 、 $\text{B}(\text{OR}^3)_3$ (ここに R^3 は1価炭化水素基)または PH_3 で示されるドーブ剤とを酸水素炎で燃焼させ、これによつて発生するシリカを基体上に堆積させたのち、こゝに得られた多孔質シリカ焼結体を加熱熔融することを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らは特にハロゲン原子またはハロゲン化合物を含有せず、好ましい屈折率分布をもつ光伝送用石英ガラス母材の製造方法について検討し、これについてはガラス形成原料およびドーブ剤としてその分子中にハロゲン原子を含有しないシリランおよびドーブ剤を使用すればよいということに注目して研究を行なつたと

メトキシシリラン、メチルトリエトキシシリラン、テトラエトキシシリランなどが例示されるが、これは安価であり扱いやすいということから工業的にはメチルトリメトキシシリラン、テトラメトキシシリランとすることがよい。このエステルシリランはメチルクロライドと金属けい素との直接反応による、シリコーンゴム、シリコーンワニス、シリコーン油の主原料とされるジメチルジクロロシラン合成時の副生物であるトリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシランをメタノール、エタノールなどのアルコールと反応させるか、あるいはこのジメチルジクロロシランの製造工程で得られる一般式 $(\text{CH}_3)_n\text{Si}_m\text{Cl}_x\text{O}_y$ で示されるポリメチルポリクロロポリシリラン、ポリメチルポリクロロポリシロキサンを熱分解して得られるモノメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、モノメチルジクロロシランなどの混合物をアルコールと反応させることによ

つて容易に得ることができるし、このテトラメトキシシランは金銀けい素とメチルアルコールを触媒としての NaOCH_3 の存在下に反応させて、

次式



によつて製造することができるので、これは工業的に安価に供給することができるし、これはまたその原料であるクロロシランまたはそのエステルシランの精留によつて容易に不純物を含まない精製物として取得することができるので、これによれば純度の高い石英ガラス母材が得られるという有利性が与えられる。

他方、本発明の方法で使用されるドーブ剤は前記した式 $\text{Ge}(\text{OR}^1)_4$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_3$ 、 PH_3 で示されるものであり、これには $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5-n)_4$ (沸点 150°C)、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9-n)_4$ (沸点 190°C)、 $\text{Ge}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ (沸点 240°C)、

$\text{Ge}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ (沸点 290°C)、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (沸点 68°C)、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (沸点 117°C)、 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9-n)_3$ (沸点 176°C)、

$\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13}-n)_3$ (沸点 227°C)などが例示されるが、これらのなかでは R^1 基がメチル基、エチル基であるものが比較的沸点が低く、キャリアーガスへの同伴で反応器内に供給することができるので好ましいものとされる。なお、この

$\text{Ge}(\text{OR}^1)_4$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_3$ の製造法は公知であり、これは例えばJ. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, P. 718, J. Chem. Soc., 1956, P. 4916, Encyclopedia of Chemical Technology 第3版、4巻、P. 111などに記載されている方法で容易に得ることができる。これらは、またハロゲンを含まない代表的な化合物であり、空気中あるいは酸素中においてもきわめて高い燃焼効率を示すこと、ポンペに充填した形態で高純度のものが助便に得られることなどの理

由で最適とされる。

本発明の方法は、このエステルシランとドーブ剤との混合ガスを反応器に導入し、これらを燐水素炎で燃焼させてシリカを発生させ、これを基体上に堆積させて多孔質シリカ焼結体とするのであるが、これにはこのエステルシランとドーブ剤とを適宜の不活性キャリアーガス、例えばアルゴンガスなどで搬送させ、空気中で燃焼させればよい。この燃焼はエステルシランおよびドーブ剤がその分子中に燃料となるメチル、エチル基、アルコキシ基をもつていること、またこれには予じめ酸素などが混合されることからきわめて高い燃焼効率を示し、完全に燃焼するので、これによれば適度に燃焼された最細なシリカからなる多孔質シリカ焼結体を得るための充分な高温を得ることができるし、これにはまた、このエステルシラン、ドーブ剤中にハロゲン原子またはハロゲン化合物が全く含まれていないことから、全くハロゲン分を含

まない多孔質シリカ焼結体を得ることができる。

なお、この多孔質シリカ焼結体は耐熱体基体上にシリカを堆積させ、焼結させることによつて得られるが、この基体としてはそれが耐熱性であれば特にこれを限定する必要はない。しかしこの基体についてはこれを同一の方法で製造した石英体とすれば、これをそのまま加熱熔融して中央の石英ガラス母材とすることができるので、これは石英製の焼結体とすることがよい。

また、このようにして得られた多孔質シリカ焼結体はついでこれを加熱熔融して石英ガラス母材とするのであるが、これには加熱炉中でそのガラス化温度である 1400°C 程度に加熱して熔融処理すればよい。しかし、この処理に当つてはこの焼結体に吸着されている水分や $\equiv\text{SiOH}$ 基を脱水、融合除去する必要があるので、これには炉内を 1×10^{-12} トル以下のような真空中に保ち、炉内温度を 1400°C 以下の 1000°C 前後として説

特開昭60- 90837 (4)

水処理を行なつてから、これを1400～1600℃として熔融ガラス化することがよい。なお、このガラス化についてはこれを高真空下で行なうとシリカが蒸発したり、この多孔質シリカ焼結体中に僅かに存在する異物が気泡となつてガラス中に残留することもあるので、これはヘリウム、窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気で行なうことがよい。

つぎに本発明方法を添付の図面にもとづいて説明すると、第1図、第2図はいずれも本発明方法による多孔質シリカ焼結体の成長方法を示す縦断面要図、第3図はこの方法に使用される酸水素炎バーナーの斜視図、第4図は多孔質シリカ焼結体を熔融ガラス化するための加熱炉の縦断面要図を示したものである。この第1図には、反応器1の中に設置されている回転と同時に一定速度で引上げるようにされた耐熱性基体2に、エステルシランとドーブ剤とをその中央部から供給し、その周囲

から酸素ガス、水素ガスを供給するようにしたバーナー3、4からの酸水素炎を照射して、これによつて発生するシリカを基体2の上に堆積させて、多孔質シリカ焼結体5を得る方法が示されており、この場合には2つのバーナー3、4が相互に干渉するようにしてこの比屈率差分布がグレーデッド・インデックス型の多孔質シリカ焼結体を得る方法が示されているが、第2図にはこれらの2つのバーナーが相互に干渉しないようにしてその比屈率差分布がステップインデックス型の多孔質シリカ焼結体を得る方法が示されている。このバーナー3はコア形成用、バーナー4はクラッド層形成用のものであるがこれらのバーナーはいずれも第3図に示したように同心多重環構造とされ、その中心部7にはエステルシランとドーブ剤とを含むキャリアーガスが送られ、その第2層8にはアルゴンと酸素ガスとの混合ガス、第3層9には水素ガス、第4層10には酸素ガスが送られて、

原料ガスが酸水素炎の中心部になるようにして基体2に照射される。

この方法で得られた多孔質シリカ焼結体はついで第4図に示した加熱炉11で熔融ガラス化されるのであるが、これには多孔質シリカ焼結体5、6を炭素製するつば12に入れたのち、炉内を排気口13からの排気で真空とし、加熱器14で炉体を1000℃前後に保つて脱水処理し、ついで不活性ガス導入口14からヘリウムなどを送入してから炉体を1400～1600℃に加熱して熔融すればよく、これによつて多孔質シリカ焼結体はつば12の中で透明な石英ガラス成形体とされる。

これを要するに本発明の方法はハロゲン原子、ハロゲン化合物を含有しないエステルシランおよびドーブ剤を供給材料として多孔質シリカ焼結体を作り、この熔融によつて石英ガラス母材を得るものであるから、これによればハロゲン原子また

はハロゲン化合物を全く含まない、したがつてこのハロゲン分の存在による光吸収損失のない光伝送用石英ガラス母材を容易に得ることができ、これはまたそのドーブ剤が低温での反応率のよいものであることから屈折率分布の変化が小さく、比屈折率差の大きい光伝送用石英ガラス母材が容易に得られるという有利性が与えられる。

つぎに本発明方法の実施例をあげる。

実施例1.

第1図に示したようなバーナー配置とした反応器1を使用し、バーナー3、4に表1表に示したようなガスを供給して酸水素炎を石英基体2に照射したところ、直径60mmの多孔質シリカ焼結体を50mm/時の速度で成長させることができ、

10時間後に直径65mm、長さ500mmの多孔質シリカ焼結体を得た。

ついでこれを第4図に示した加熱炉11の中の

炭素のつば12内に吊り下げ、炉内を 4×10^{-12} トルの真空中として1000℃に1時間加熱してからヘリウムガスを導入して常圧に戻すという操作を3回くり返したのち、同様の真空中に1550℃で1時間加熱処理して溶融したところ、直径30mm、長さ250mmの透明な石英ガラス体を得られた。

つぎに、この石英ガラス体の比屈折率差分布をしらべたところ、これは第5図に示したようなグレーデッド・インデックス型を示し、このものの比屈折率差は1.5%であつた。また、これを延伸して得た光ファイバーには発泡がみられず、これにはけい光X線による分析によつてもハロゲン原子が検出されず、したがつてこのハロゲン原子に起因する光吸収損失は全く認められなかつた。

第1表

バーナー層	コアバーナーへのガス供給 (O.O./分)	クラッド用バーナーへのガス供給 (O.O./分)
第1層 (中心部)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 120	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 50
	PH_3 2	
	$\text{Os}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 40	
	アルゴン 300	アルゴン 100
第2層	酸 炭 1300	酸 炭 330
	アルゴン 700	アルゴン 350
第3層	酸 炭 300	酸 炭 150
	水 炭 400	水 炭 300
第4層	酸 炭 800	酸 炭 600

実施例2.

第2図に示したようなバーナー配置とした反応装置を使用し、バーナー3、4に第2表に示したようなガスを供給してこの酸水素炎を石英基体に照射したところ、直径65mmの多孔質シリカ焼結体を50mm/時の速度で成長させることができ、5時間後に直径65mm、長さ250mmの多孔質シリカ焼結体を得た。

ついでこれを第4図に示した加熱炉11の中の炭素のつば12に吊り下げ、前例と同様に処理したところ、直径30mm、長さ125mmの透明な石英ガラス体を得られた。

つぎにこの石英ガラス体の比屈折率差分布をしらべたところ、これは第6図に示したようにステップ・インデックス型を示し、その比屈折率差は1.0%であつた。また、これを延伸して得た光ファイバーには発泡がみられず、これにはけい光X線による分析によつてもハロゲン原子が検出され

ず、したがつてこのハロゲン原子に起因する光吸収損失は全く認められなかつた。

第 2 表

バーナー層	コアバーナーへのガス供給 (C.G./分)	クラッド用バーナーへのガス供給 (C.G./分)
第1層 (中心部)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 120 PH_3 2 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 40 アルゴン 300 酸 炭 1000	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 50 アルゴン 100 酸 炭 300
第2層	アルゴン 700 酸 炭 300 水 炭 300 酸 炭 600	アルゴン 350 酸 炭 150 水 炭 200 酸 炭 400

されず、したがってこのハロゲン原子に起因する
光吸収損失は全く認められなかった。

特開昭60- 90837(B)

実施例 3.

第1図に示したようなバーナー配置とした反応装置を使用し、バーナー3、4に第3表に示したようなガスを供給してこの激水素炎を石英基体2に照射したところ、直径60mmの多孔質シリカ焼結体を50mm/時の速度で成長させることができ、10時間後に直径60mm、長さ500mmの多孔質シリカ焼結体を得た。

ついでこれを第4図に示した加熱炉11の中の炭素ろば12に吊り下げ、実施例1と同様に処理したところ、直径30mm、長さ250mmの透明な石英ガラス体を得られた。

つぎにこの石英ガラス体の比屈折率分布をしらべたところ、これは第5図に示したようなグレーデッド・インデックス型を示し、その比屈折率差は0.5%であつた。また、これを延伸して作つた光ファイバーには発泡が全くみられず、これにはけい光X線分析によつてもハロゲン原子が検出

明細書の浄書(内容に変更なし)

第 3 表

バーナー層	コアバーナーへのガス供給 (C.G./分)	クラッド用バーナーへのガス供給 (C.G./分)
第1層 (中心部)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 120 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 300 アルゴン 250 酸 炭 800	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 50 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 300 アルゴン 800 酸 炭 1700
第2層	アルゴン 700 酸 炭 300 水 炭 400 酸 炭 800	アルゴン 350 酸 炭 150 水 炭 300 酸 炭 600

実施例 4.

第2図に示したようなバーナー配置とした反応装置を使用し、バーナー3、4に第4表に示したようなガスを供給してこの酸水素炎を石英基体2に照射したところ、直径60mmの多孔質シリカ焼結体を50mm/時で成長させることができ、5時間後に直径60mm、長さ250mmの多孔質シリカ焼結体を得た。

ついでこれを第4図に示した加熱炉11中の炭素つば12に吊り下げて実施例1と同様に処理したところ、直径30mm、長さ125mmの透明な石英ガラス体を得られた。

つぎにこの石英ガラスの比屈折率分布をしらべたところ、これは第6図に示したようにステップ・インデックス型を示し、その比屈折率差は0.3%であつた。また、これを延伸して作った光ファイバーには発泡が全くみられず、これにはけい光X線分析でもハロゲン原子が検出されず、し

たがつてこのハロゲン原子に起因する光吸収損失は全く認められなかつた。

表4の浄書(内容に変更なし)

バーナー層	コアバーナーへのガス供給 (G.O./分)	クラッド用バーナーへのガス供給 (G.O./分)
第1層 (中心部)	Si(OH) ₄	50
	120	300
	250	800
	720	3000
第2層	アルゴン	350
	700	150
第3層	アルゴン	200
	300	400
第4層	水	200
	600	400

比較例

第1図に示したようなバーナー配置とした反応装置を使用し、バーナー3、4に第5表に示したようなガスを供給してこの酸水素炎を石英基体2に照射したところ、5時間に直径65mm、長さ250mmの多孔質シリカ焼結体を得た。

ついで、これを第4図に示した加熱炉11中の炭素つば12に吊り下げて実施例1と同様に処理したところ、直径30mm、長さ120mmの透明な石英ガラス体を得られた。

つぎに、この石英ガラス体の比屈折率分布をしらべたところ、これは第5図に示したようなグレーデッド・インデックス型を示し、この比屈折率差は1.0%であつたが、これを延伸して作った光ファイバーには発泡現象が観察され、これは特にその外周付近に多く見られた。また、これから作ったサンプルをX線マイクロアナライザーで分析したところ、これには塩素が中央部分で200ppm

程度、外周付近で500 ppm程度あることが確認され、これについては発泡現象と温度濃度に相関性のあることが確認された。

第 5 表

バーナー層	コアバーナーへのガス供給 (cc/分)	クラッド用バーナーへのガス供給 (cc/分)
第1層 (中心部)	SiO ₂ 120 O ₂ 40 PO ₂ 3 酸 炭 150	SiO ₂ 50 BO ₂ 300 酸 炭 300
第2層	アセトン 800 酸 炭 200	アセトン 800 酸 炭 200
第3層	水 炭 2000	水 炭 2000
第4層	酸 炭 6000	酸 炭 6000

4. 図面の簡単な説明

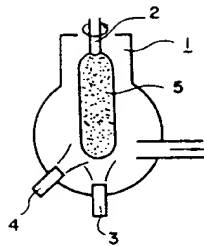
第1図、第2図は本発明方法における多孔質シリカ焼結体を作るための反応装置を示す縦断面要図、第3図はそのバーナーの斜視図、第4図は多孔質シリカ焼結体を溶融ガラス化するための加熱炉の縦断面要図、第5図、第6図は本発明方法で得られた石英ガラス母材の比屈折率分布図を示したものである。

- 1…反応装置、 2…基体、
 3、4…バーナー、
 5、6…多孔質シリカ焼結体、
 7、8、9、10…ガス供給口、
 11…加熱炉、 12…炭素ろつば、
 14…加熱器。

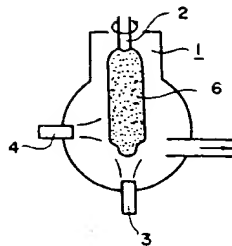
特許出願人 信越化学工業株式会社

図面の存数(内容に変更なし)

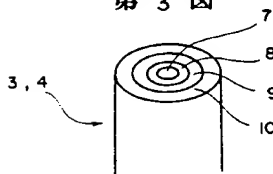
第 1 図



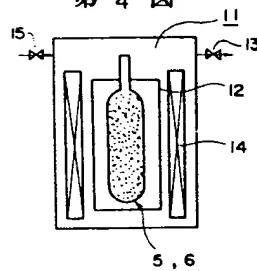
第 2 図



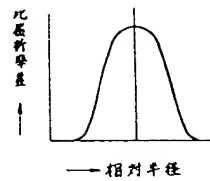
第 3 図



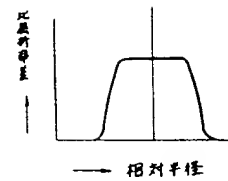
第 4 図



第 5 図



第 6 図



手続補正書

昭和 59 年 2 月 10 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 198269 号

2. 発明の名称

光伝送用石英ガラス母材の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 〒 103 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 9 番地
事務所 (電話東京 (270) 0454, 0455)

氏 名 (代表者) 山 本 亮

5. 補正命令の日付

発送日 昭和 59 年 1 月 31 日

6. 補正の対象

明細書および図面

7. 補正の内容

- 1) 明細書第 16 頁、19 頁、22 頁、25 頁および 28 頁に記載の第 1 表～第 5 表を別紙のとおり補正する。
- 2) 図面(第 1 図～第 6 図)を別紙のとおり提出する。

以 上

